

1 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/034499 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01M 8/10,
B01D 67/00, C08G 73/18, C08J 5/22, B01D 71/00

19 Loudon Heights North, Loudonville, NY 12211 (US).
CHOE, Eui, Wong [US/US]; 130 Radtke Road, Randolph,
NJ 07869 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010904

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Luderschmidt, Schüler
& Partner, Industriepark Höchst, Gebäude F 821, 65926
Frankfurt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Oktober 2003 (02.10.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 46 373.5 4. Oktober 2002 (04.10.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): PEMEAS GmbH [DE/DE]; 65926 Frankfurt
am Main (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): UENSAL, Oemer
[TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,
Joachim [DE/DE]; Scheidener Strasse 2, 66679 Losheim
am See (DE). CALUNDANN, Gordon [US/US]; 1275
Rock Avenue, North Plainfield, NJ 07060 (US). SAN-
SONE, Michael [US/US]; 73 Cornell Avenue, Berkeley
Heights, NJ 07927 (US). BENICEWICZ, Brian [US/US];

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 12. Mai 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PROTON-CONDUCTING POLYMER MEMBRANE COMPRISING SULFONIC ACID-CONTAINING
POLYAZOLES, AND USE THEREOF IN FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE POLYMERMEMBRAN UMFASSEND SULFONSÄUREGRUPPEN ENTHAL-
TENDE POLYAZOLE UND DEREN ANWENDUNG IN BRENNSTOFFZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to proton-conducting polymer membranes which comprise sulfonic acid-containing polyazoles and can be obtained by a method comprising the following steps: A) one or several aromatic and/or heteroaromatic tetra-amino compound/s is/are mixed with one or several aromatic and/or heteroaromatic carboxylic acid/s or the derivatives thereof, which contain at least two acid groups per carboxylic acid monomer, at least some of the tetra-amino compounds and/or the carboxylic acids comprising at least one sulfonic acid group, or one or several aromatic and/or heteroaromatic diaminocarboxylic acid/s, at least some of which contain sulfonic acid groups, is/are mixed in polyphosphoric acid so as to form a solution and/or dispersion; B) the solution and/or dispersion obtained in step A) is/are heated to temperatures of up to 350 °C under inert gas so as to form polyazole polymers; C) a layer is applied to a support by using the mixture according to step A) and/or B); D) the membrane formed in step C) is treated until said membrane is self-supporting.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft protonenleitende Polymermembranen umfassend Sulfonsäuregruppen enthaltende Polyazole erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Carbonsäuren oder deren Derivate, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, wobei zumindest ein Teil der Tetra-Aminoverbindungen und/oder der Carbonsäuren mindestens eine Sulfonsäuregruppe umfasst, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, von denen zumindest ein Teil Sulfonsäuregruppen umfasst, in Polyphosphorsäure, unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion, B) Erwärmen der Lösung und/oder Dispersion erhältlich gemäss Schritt A) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C unter Ausbildung von Polyazol-Polymeren, C) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäss Schritt A) und/oder B) auf einem Träger, D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

WO 2004/034499 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10904

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/10 B01D67/00 C08G73/18 C08J5/22 B01D71/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 02/38650 A (TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA; SAKAGUCHI, YOSHIMITSU; KITAMURA, KOTA; TA) 16 May 2002 (2002-05-16) abstract | 1,3-25 |
| E | -& EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 22 October 2003 (2003-10-22) paragraphs '0075!', '0077!'; examples 1-10,12-16 | 1,3-25 |
| X | US 5 492 996 A (DANG ET AL) 20 February 1996 (1996-02-20) examples 1,2 | 1,3-20 |
| | ----- -/- | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 February 2005

Date of mailing of the international search report

23/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Koessler, J-L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/10904

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | SPRY R J ET AL: "ANISOTROPIC IONIC CONDUCTIVITY OF LITHIUM-DOPED SULFONATED PBI" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, vol. 35, 1997, pages 2925-2933, XP002908288 ISSN: 0887-6266 table 1 | 1,3, 21-25 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 09, 4 September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 146014 A (TOYODO CO LTD), 22 May 2002 (2002-05-22) abstract | 1,3-25 |
| X | US 5 312 895 A (DANG ET AL) 17 May 1994 (1994-05-17) examples | 1,3 |
| X | US 4 634 530 A (KUDER ET AL) 6 January 1987 (1987-01-06) cited in the application column 7 - column 8 | 1,2 |
| A | WO 02/071518 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, OEMER; KIEFER, JOACHIM; BAURMEISTER, J) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document | 1-25 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/10904

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 0238650 | A | 16-05-2002 | JP 2002146012 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002146017 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002201270 A | 19-07-2002 |
| | | | JP 2002206025 A | 26-07-2002 |
| | | | JP 2002212291 A | 31-07-2002 |
| | | | JP 2002208416 A | 26-07-2002 |
| | | | EP 1354907 A1 | 22-10-2003 |
| | | | WO 0238650 A1 | 16-05-2002 |
| | | | US 2004062969 A1 | 01-04-2004 |
| EP 1354907 | A | 22-10-2003 | JP 2002146012 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002146017 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002201270 A | 19-07-2002 |
| | | | JP 2002206025 A | 26-07-2002 |
| | | | JP 2002212291 A | 31-07-2002 |
| | | | JP 2002208416 A | 26-07-2002 |
| | | | EP 1354907 A1 | 22-10-2003 |
| | | | US 2004062969 A1 | 01-04-2004 |
| | | | WO 0238650 A1 | 16-05-2002 |
| US 5492996 | A | 20-02-1996 | NONE | |
| JP 2002146014 | A | 22-05-2002 | NONE | |
| US 5312895 | A | 17-05-1994 | NONE | |
| US 4634530 | A | 06-01-1987 | NONE | |
| WO 02071518 | A | 12-09-2002 | DE 10109829 A1 | 05-09-2002 |
| | | | CA 2439541 A1 | 12-09-2002 |
| | | | WO 02071518 A1 | 12-09-2002 |
| | | | EP 1368845 A1 | 10-12-2003 |
| | | | US 2004247974 A1 | 09-12-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10904

| A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M8/10 B01D67/00 C08G73/18 C08J5/22 B01D71/00 | | |
|--|---|--|
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 H01M C08G | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | WO 02/38650 A (TOYO BOSEKI KABUSIKI KAISHA; SAKAGUCHI, YOSHIMITSU; KITAMURA, KOTA; TA) 16. Mai 2002 (2002-05-16) Zusammenfassung | 1,3-25 |
| E | -& EP 1 354 907 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 22. Oktober 2003 (2003-10-22) Absätze '0075!, '0077!; Beispiele 1-10,12-16 | 1,3-25 |
| X | US 5 492 996 A (DANG ET AL) 20. Februar 1996 (1996-02-20) Beispiele 1,2 | 1,3-20 |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Februar 2005 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 23/03/2005 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Koessler, J-L |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10904

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | SPRY R J ET AL: "ANISOTROPIC IONIC CONDUCTIVITY OF LITHIUM-DOPED SULFONATED PBI" JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, POLYMER PHYSICS EDITION, JOHN WILEY AND SONS. NEW YORK, US, Bd. 35, 1997, Seiten 2925-2933, XP002908288 ISSN: 0887-6266 Tabelle 1 | 1,3, 21-25 |
| X | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2002, Nr. 09, 4. September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 146014 A (TOYOBO CO LTD), 22. Mai 2002 (2002-05-22) Zusammenfassung | 1,3-25 |
| X | US 5 312 895 A (DANG ET AL) 17. Mai 1994 (1994-05-17) Beispiele | 1,3 |
| X | US 4 634 530 A (KUDER ET AL) 6. Januar 1987 (1987-01-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7 - Spalte 8 | 1,2 |
| A | WO 02/071518 A (CELANESE VENTURES GMBH; UENSAL, OEMER; KIEFER, JOACHIM; BAURMEISTER, J) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument | 1-25 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung  die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/10904

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0238650 | A | 16-05-2002 | JP 2002146012 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002146017 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002201270 A | 19-07-2002 |
| | | | JP 2002206025 A | 26-07-2002 |
| | | | JP 2002212291 A | 31-07-2002 |
| | | | JP 2002208416 A | 26-07-2002 |
| | | | EP 1354907 A1 | 22-10-2003 |
| | | | WO 0238650 A1 | 16-05-2002 |
| | | | US 2004062969 A1 | 01-04-2004 |
| EP 1354907 | A | 22-10-2003 | JP 2002146012 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002146017 A | 22-05-2002 |
| | | | JP 2002201270 A | 19-07-2002 |
| | | | JP 2002206025 A | 26-07-2002 |
| | | | JP 2002212291 A | 31-07-2002 |
| | | | JP 2002208416 A | 26-07-2002 |
| | | | EP 1354907 A1 | 22-10-2003 |
| | | | US 2004062969 A1 | 01-04-2004 |
| | | | WO 0238650 A1 | 16-05-2002 |
| US 5492996 | A | 20-02-1996 | KEINE | |
| JP 2002146014 | A | 22-05-2002 | KEINE | |
| US 5312895 | A | 17-05-1994 | KEINE | |
| US 4634530 | A | 06-01-1987 | KEINE | |
| WO 02071518 | A | 12-09-2002 | DE 10109829 A1 | 05-09-2002 |
| | | | CA 2439541 A1 | 12-09-2002 |
| | | | WO 02071518 A1 | 12-09-2002 |
| | | | EP 1368845 A1 | 10-12-2003 |
| | | | US 2004247974 A1 | 09-12-2004 |